

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-068070

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 10-230415

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 17.08.1998

(72)Inventor : KISHIMOTO YOSHIO

(54) ORGANIC LUMINESCENT ELEMENT AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the optical deterioration of an element due to external light by comprising an electron transporting organic molecule and a hole transport organic molecule between a pair of electrodes formed by a transparent anode and a thin film cathode, and forming an external light-reflecting film, or a layer absorbing the external light of energy higher than the luminescent wavelength near the surface of a transparent substrate.

SOLUTION: A light absorbing layer is formed, by doping a light absorbent in a transparent substrate or a hole injection layer and prevents the penetration of the external light into an element. In some cases, the light absorbing layer does not exist as an independent light absorbing layer but acts as a layer doped with the light absorbent. The deposition layers respectively formed by at least an electron transport organic molecule and a hole transport organic molecule are formed between a pair of electrodes formed by a transparent anode on a transparent substrate, and a thin film cathode containing an alkali metal or an alkali earth metal, and a light metastable compound of less than 20 nm film thickness, including the metallic elements of the electrode as one component, is contained in an interface between at least one electrode and the organic layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68070

(P2000-68070A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	Z 3 K 0 0 7
			C
33/10		33/10	
33/14		33/14	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-230415

(22) 出願日 平成10年8月17日(1998.8.17)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 岸本 良雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB06 AB18 BB00

CA01 CB01 DA00 DA01 DB03

EB00 FA01

(54) 【発明の名称】 有機発光素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有機発光素子およびその製造方法において、外部光による素子の光劣化を防ぐ。

【解決手段】 透明基板上の透明陽極と薄膜陰極よりなる一対の電極間に電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有してなる有機発光素子において、前記透明基板の表面近傍に、外光反射膜または光吸収層を設ける、または、電極と有機層との界面に光準安定化合物を含ませたものである。これにより、安定化された優れた有機発光素子が得られる。

(2)

特開2000-68070

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有し、前記透明基板の表面近傍に、外光反射膜、または発光波長より高エネルギーの外光を吸収する光吸収層を設けてなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項2】光吸収層が、透明基板またはホール注入層に光吸収剤をドーピングして形成されてなる請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項3】透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成し、少なくとも一つの前記電極と有機層との界面に、前記電極の金属元素を一成分とする膜厚20nm以下の光不安定化合物を含んでなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項4】透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成してなる有機発光素子の製造方法であって、前記作製直後の素子と、外から導入した反応性ガスとを反応させて、前記電極の金属元素を一成分とする膜厚20nm以下の光不安定化合物を形成し、前記作製素子を安定化してなることを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ディスプレイ、発光ダイオードおよび面発光光源などに用いられる有機発光素子およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電場発光デバイス(EL)よりなるディスプレイパネルは視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を待っている。

【0003】近年、有機化合物を構成材料とする有機発光素子について報告がなされた(例えば、関連論文 アプライド・フィジックス・レターズ、第51巻913頁1987年(Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913,))。

【0004】この報告でC. W. Tangらは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の有機発光素子を開示している。ここでは発光材料として高い発光効率と電子輸送を合わせ持つトリズ(8-キノリノール)アルミニウム錯体(以下、Alqと略す)を用いて、優れた有機発光素子を得ている。

【0005】また、「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス」、第65巻3610頁1989年(Journal of Applied Physics, 65, 1989, p. 3610.)には、有機発光層を形成するAlqにクマリン誘導体やDCM1(E

astman Chemicals)等の蛍光色素をドーピングした素子を作製し、色素の適切な選択により発光色が変わることを報告すると共に、発光効率も非ドーピングに比べ上昇することを開示している。

【0006】この研究に続いて多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、発光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発され検討されている。

【0007】また、有機発光素子の電子注入電極としては、仕事関数の小さいMg-Ag、Ca、Ag、Li-A1、Li-Ag、およびA1などの金属薄膜電極が、例えば特開昭60-165771号公報や特開平5-121172号公報などに開示され、蒸着によって電極が形成されている。

【0008】また、一般にCVD法(Chemical Vapor Deposition Method)と呼ばれる半導体分野、真空分野で用いられる化学気相法があり、これらは主に有機金属の蒸気を用いることが多く、装置内で熱やプラズマにより有機金属蒸気を分解させて無機薄膜を得る場合が多い。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の有機発光素子では、有機層の材料にも依存するが外部からの紫外線など高エネルギーフォトンによりしばしば光劣化反応を起こし、素子の発光輝度が初期的に低下し、高い発光効率と素子寿命の長期化が図れないという第一の課題が最近見いだされた。

【0010】また、上記素子が暗所で30mV程度の起電力並びに室内蛍光灯下では200~600mV、紫外線ランプ照射下では1.2V以上というような大きな光起電力を有し、その起電力により自己放電して素子を劣化させるという第二の課題も見いだされた。

【0011】そこで、本発明は上記課題を解決するもので、外部光による素子の光劣化を防いだ優れた有機発光素子を提供することを第1の目的としている。

【0012】第2の目的は上記第二の課題を解決した安定化された有機発光素子を提供することであり、その製造方法を提供することが第3の目的である。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記第一の目的を達成するために、本発明は、透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有し、前記透明基板の表面近傍に、外光反射膜、または発光波長より高エネルギーの外光(紫外線を含む)を吸収する光吸収層を設けたものである。これにより、外部光による素子の光劣化を防いだ優れた有機発光素子が得られる。

【0014】また、第2の目的を達成するために、本発明は、透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはア

(3)

特開2000-68070

3

ルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成してなる有機発光素子において、少なくとも一つの前記電極と有機層との界面に、前記電極元素を一成分とする膜厚20nm以下の光導安定化合物を含んだものである。これにより、安定化された優れた有機発光素子が得られる。

【0015】また、第3の目的を達成するために、本発明は透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成してなる有機発光素子の製造方法において、前記作製直後の素子と、外から導入した反応性ガスを反応させて前記電極と有機層との界面に、前記電極の金属元素を一成分とする膜厚20nm以下の光導安定化合物を形成し、前記作製素子を安定化する。これにより、容易に優れた有機発光素子が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明（請求項1）は、透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有し、前記透明基板の表面近傍に、外光反射膜、または発光波長より高エネルギーの外光（紫外線を含む）を吸収する光吸収層を設けたものであり、外部光の素子内への浸入を妨げるものである。上記の透明基板の表面近傍とは、表面コート層や基板内部を含む。

【0017】上記の外光反射膜は、半透性金属蒸着膜、光シャッターなどで作られ組面化ガラスなどの光散乱膜も含む。

【0018】また、上記光吸収層は、数多くの知られている有機系の紫外線吸収剤などを含有させることにより容易に作ることができる。

【0019】上記電子輸送性有機分子や上記正孔輸送性有機分子には、一般にすでに知られている有機金属系色素やアミン類などが用いられるが、中でもキノリン系金属錯体は蛍光発光性並びに電子的（レドックス的）安定性が高く、最も優れた具体的材料の一つであり、上記AlqやそのAlをBeに置き換えたBe(Qn)、など多くの化合物がある。また、これらに、例えばDPT（diphenyltetracene）、BTX（benzotrioxacene）、キナクリドン、ルブレンなどのドーパントを一緒に加えてさらに効果をあげる検討もある。

【0020】本発明（請求項2）は、上記光吸収層が透明基板またはホール注入層に光吸収剤をドーピングして形成されたものであり、外部光の素子内への浸入を妨げるという作用をする。上記光吸収層がこのように光吸収層として独立して層を形成せず、光吸収剤がドーピングされた層として作用を有する場合もある。

【0021】本発明（請求項3）は、透明基板上の透明

4

陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成し、少なくとも一つの前記電極と有機層との界面に、前記電極の金属元素を一成分とする膜厚20nm以下の光導安定化合物を含んだものであり、（1）素子の光反応による劣化防止、（2）高い光起電力の発生抑制、

（3）電極金属のイオン化の抑制などのいづれか作用をして、電極表面の初期輝度劣化を防止する。超薄膜であるため、キャリア輸送を妨げずに光安定化作用をする。

【0022】本発明（請求項4）は、透明基板上の透明陽極と、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む薄膜陰極よりなる一対の電極間に、少なくとも電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とよりなる各蒸着層を形成してなる有機発光素子の製造方法において、前記作製直後の素子と、外から導入した反応性ガスを反応させて、前記電極の金属元素を一成分とする膜厚20nm以下の光導安定化合物を形成し、前記作製素子を安定化したものであり、外から導入した反応性ガスを反応させて、容易に上記の光導安定化合物を形成する。

【0023】外から導入する反応性ガスには、二酸化炭素、ハロゲン化水素、ハロゲンガス、窒素酸化物、硫黄酸化物、カルボン酸などを用いることができる。この反応によって生成する光導安定化合物は、ハロゲン化金属、金属酸化物、炭酸塩、有機金属錯体などである。

【0024】金属合金薄膜の素子の内側界面、即ち有機機能層と接触している箇所は、反応性ガスが有機層や界面を拡散して光に対する導安定化塩を形成し、端部に近いほど多く塩が形成される。

【0025】界面に生成するアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩は安定性が高く、陰極としてもよく機能することは、文献1「アプライ フィジックス レター（Appl. Phys. Lett.）70巻、152-154頁、1997年」、および文献2「アイイーイー トランザクションズ エレクトロン デバイス（IEEE Trans. Electron Device）、44巻、1245-1248頁、1997年」に開示されている。

【0026】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0027】（実施例1）表面に100nm厚の二酸化珪素層を有するガラス基板上の、片面にインジウム・ティン・オキシド（ITO）薄膜のストライプ状正孔注入用透明電極を形成し、裏面にAl外光反射膜を形成した素子基板を、蒸着ターゲットとして蒸着装置内にセットした。正孔輸送性有機分子としてスターバーストアミンおよびN,N'-bis(2-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine（TPD）を用いた80nm厚の正孔輸送層、電子輸送性有機分子としてAlqを用いた60nm厚の電子輸送層、電子注入陰極として、

(4)

特開2000-68070

5

170 nm厚のAl-Li合金薄膜を形成し、有機発光素子を作製した。

【0028】こうして得られた有機発光素子に直流電圧も印加してその発光特性を測定したところ、5 V印加で2.4 mA/cm²の電流が流れ、116 cd/m²の輝度が得られた。蛍光灯を点灯した室内で100 cd/m²で寿命試験をしたところ、試験初期の大きな輝度低下は観察されず、優れた経時変化を示した。

【0029】（実施例2）実施例1と同じ100 nm厚の二酸化珪素層を表面に有するガラス基板の、片面にITO薄膜のストライプ状正孔注入用透明電極を形成し、裏面に紫外線吸収剤を分散した70 μm厚のポリエステル層をコーティングして光吸収層を形成した素子基板を、蒸着ターゲットとして蒸着装置内にセットした。

【0030】実施例1と同様に正孔輸送性有機分子としてスターバーストアミンおよびTPDを用いた80 nm厚の正孔輸送層、電子輸送性有機分子としてAlqを用いた60 nm厚の電子輸送層、電子注入陰極として、170 nm厚のAl-Li合金薄膜を形成し、有機発光素子を作製した。

【0031】こうして得られた有機発光素子に直流電圧も印加してその発光特性を測定したところ、5 V印加で2.5 mA/cm²の電流が流れ、122 cd/m²の輝度が得られた。蛍光灯を点灯した室内で100 cd/m²で寿命試験をしたところ、試験初期の大きな輝度低下は観察されず、優れた経時変化を示した。

【0032】（実施例3）100 nm厚の二酸化珪素層

6

を表面に有するガラス基板の、片面にITO薄膜のストライプ状正孔注入用透明電極を形成した素子基板を、蒸着ターゲットとして蒸着装置内にセットした。

【0033】実施例1と同様に、正孔輸送性有機分子としてスターバーストアミンおよびTPDを用いた80 nm厚の正孔輸送層、電子輸送性有機分子としてAlqを用いた60 nm厚の電子輸送層、電子注入陰極として、170 nm厚のAl-Li合金薄膜を形成し、有機発光素子を作製した。

10 【0034】次いで、蒸着装置内に反応性ガスとして沃素を導入して、ヨウ化リチウムよりなる約7 nm厚の光遷安定化合物層を陰極界面に形成した。

【0035】こうして得られた有機発光素子に直流電圧も印加してその発光特性を測定したところ、5 V印加で3.2 mA/cm²の電流が流れ、142 cd/m²の輝度が得られた。蛍光灯を点灯した室内で100 cd/m²で寿命試験をしたところ、試験初期の大きな輝度低下は観察されず、優れた経時変化を示した。

【0036】

20 【発明の効果】以上のように本発明は、外光反射膜や光吸収層を設けてなる有機発光素子、または光遷安定化合物を含んでなる有機発光素子と構成され、外部光による素子の光劣化を防いだ優れた有機発光素子が得られるという有利な効果が得られる。

【0037】このように本発明は工業的価値の大なるものである。